

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23656061

研究課題名(和文) 太陽光とバイオマスを利用する新型燃料電池の実験的検証

研究課題名(英文) Experimental study of a novel fuel cell utilizing solar light and biomass

研究代表者

吉川 裕之 (Yoshikawa, Hiroyuki)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：00314378

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円、(間接経費) 810,000円

研究成果の概要(和文)：太陽光とバイオマス、2つの再生可能エネルギーを利用する新しい仕組みの燃料電池のための原理確認や実験的検証を行った。セルロース系バイオマス材料の電気化学酸化に対して触媒特性を有する金ナノ粒子と、光触媒特性を有する酸化チタンナノ粒子をカーボンナノ材料に修飾したナノ構造電極を作製し、グルコース、エタノール、メタノール、アルギン酸などの電気化学的酸化特性が、光照射によって向上することを示した。作製したナノ構造電極を用いてオリジナルの燃料電池を構築し、発電特性と光照射効果を解析した。特にアルギン酸を燃料物質とした場合、50mW/cm²の紫外光照射によって、約4倍の最大電力密度を得ることに成功した。

研究成果の概要(英文)：Fuel cells utilizing renewable energy sources attract much attention. A novel fuel cell utilizing biomass and solar energy has been studied. Nanostructured electrodes were developed by immobilization of TiO₂ and Au nanoparticles on functionalized multi-walled carbon nanotubes for the photocatalytic and electrochemical oxidation reactions of biomass. The electrochemical characteristic to the sodium hydroxide solution of methanol, ethanol, glucose, and alginate acid was examined. A biofuel cell was constructed by using the nanostructured electrode. The improvement of the power density by UV irradiation was attained for these materials. The power density was increased by 4 times by 50mW/cm² UV irradiation for alginate acid.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用物理学一般

キーワード：エネルギー変換 金ナノ粒子 カーボンナノチューブ 酸化チタン グルコース アルギン酸

1. 研究開始当初の背景

持続可能型社会の実現のため、化石燃料に代わる再生可能エネルギーが求められている。植物バイオマスは毎年何万トンも再生産され、地球上の二酸化炭素量に影響しないカーボンニュートラルな物質資源である。研究代表者らはこれまで、食糧と競合しない廃材や木屑など未利用バイオマスに注目し、その主成分であるセルロースや、セルロースを糖化したオリゴ糖、グルコースなどを電気エネルギーに変換するバイオ燃料電池開発に取り組んでおり、金薄膜や金ナノ粒子などを利用したナノ構造電極を用いて、直接電気エネルギーを得ることに成功している [Electroanalysis, 22, 1688 (2010)]。グルコースは、アルカリ環境下で OH 基を介して金表面に結合するため、金を利用した電極によって発電特性が向上するが、それでも電力量は低く、さらに効率よく電極で酸化反応を起こす新技術が必要である。

また研究代表者らは硝酸銀や塩化金酸の水溶液に可視レーザーを集光すると、グルコースの存在下では銀や金イオンが還元がされてナノ粒子化する現象を見いだした。これは金や銀ナノ粒子表面に吸着したグルコースが光照射により酸化され、電子が金属に移動するためと考えられる。実際に、還元性分子としてクエン酸を用いた実験で、光照射によるクエン酸から貴金属への電子移動が確認されており、M.Maillard らは貴金属ナノ粒子の表面プラズモン共鳴が関与していると考察している [Nano Letters, 3, 1611 (2003)]。この最近注目されている新原理に基づく、金ナノ構造を有する電極に光照射し、燃料物質の酸化反応を促進して発電量を向上させるという光とバイオマスを利用した新型燃料電池の開発に繋がると着想した。

2. 研究の目的

本研究では近年光化学や光物理の分野で報告されている新現象に着目し、太陽光とバイオマス、2つの再生可能エネルギーを利用する全く新しい仕組みのカーボンニュートラルな発電技術創成のための原理確認や実験的検証を行う。金および酸化チタンナノ粒子やカーボンナノチューブ等からなるナノ構造電極を作製して、その表面でのグルコースの酸化特性を電気化学測定し、レーザー光照射による燃料物質の酸化反応の促進をレーザー波長、強度、電極構造などの関数として定量的に解析する。作製したナノ構造電極を用いてオリジナルの燃料電池を構築し、光照射による発電特性の向上も検証する。

3. 研究の方法

3-1. ナノ構造電極の作製と評価

研究代表者らが過去の研究において、グルコースを直接電気エネルギーに変換する燃料電池用に開発した、カーボンナノチューブ

に金ナノ粒子を固定化したナノ構造電極をベースに、光触媒特性を有する酸化チタンナノ粒子を修飾した新型ナノ構造電極を作製する。各燃料物質に対する電気化学特性の測定や、光照射効果の解析を行う。光照射による燃料物質の酸化反応特性が最も向上する最適な電極構造を検討する。

3-2. 各種燃料物質に対する電気化学特性の測定

前述のナノ構造電極をアノード極として、各種燃料物質に対するサイクリックボルタモグラムやクロノアンペログラムを測定し、酸化還元電位や酸化電流等の電気化学的特性を調べる。また、高速液体クロマトグラフィーや赤外分光測定などによる電解生成物の分析を行う。燃料材料としてはグルコース、エタノール、メタノール、アルギン酸を取り上げる。グルコースやエタノールはセルロース系バイオマスから得られる燃料として一般的であり、メタノールは直接反応型燃料電池などの研究例が多く、メカニズムもよく知られている。アルギン酸は藻類を構成する主成分であり、近年注目されている藻類バイオマスへの応用可能性を検討するために用いる。

3-3. 光とバイオマスを利用する燃料電池の構築と動作検証

作製したナノ構造電極を用いて燃料電池を構築し、電極への光照射による発電特性を測定する。燃料電池の筐体はアクリル基板をレーザー加工することにより作製し、イオン交換膜、白金カソード電極を組み合わせて構築する。各種燃料物質に対する発電特性の違いを評価し、優れた光照射効果を示す燃料材料についても検討する。

4. 研究成果

4-1.

カーボン基板状に種々のナノ材料を修飾したナノ構造電極を作製した。アルカリ溶液中で電気化学反応に対する触媒特性を示す粒子として、プラチナ、金、銀などの材料が知られている。レーザー光による光反応を利用して作製した銀ナノ構造体や、種々の還元剤による銀や金ナノ粒子を作製し、検討した。その結果、カーボンペーパーまたはカーボンシートを基材として、カーボンナノチューブおよび金ナノ粒子を修飾したナノ構造電極が電気化学的に優れた特性を示した。またこのようなナノ構造電極は、電気化学的バイオセンシングに対して有用であることを示した。ナノ構造電極に対し、酸化チタンナノ粒子を組み合わせ、光触媒特性を有するナノ構造電極を作製した。様々な構造を検討した結果、カーボンペーパーの片面に酸化チタンナノ粒子を、反対面にカーボンナノチューブと金ナノ粒子を修飾したナノ構造電極が、光照射に対して

優れた特性を示した。図1に作製したナノ構造電極の模式図と、表面の電子顕微鏡写真を示す。各ナノ材料の担持量や、電極の熱処理時間についても最適化を行った。

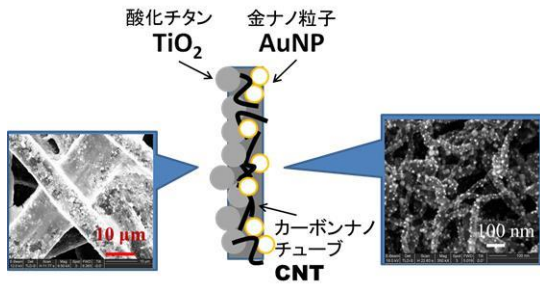


図1 ナノ構造電極の模式図と表面の電子顕微鏡写真

4-2.

作製したナノ構造電極を用いてグルコース、メタノール、エタノール、アルギン酸に対する電極酸化反応や光照射効果について調べた。各燃料物質は金ナノ粒子の電気化学触媒特性を働かせるため、水酸化ナトリウムを用いたアルカリ溶液とした。アルギン酸に関しては、電気化学特性に関する研究例は過去にほとんどないが、我々のナノ構造電極を用いることにより電気化学的に酸化され、燃料電池系を構築することによって電気エネルギーを得ることが出来たので、論文化した。

波長 365nm、強度 60mW/cm² の紫外LEDをナノ構造電極に照射し、サイクリックボルタモグラムやクロノアンペログラムに対する光照射効果を測定した。いずれの燃料物質に対しても、紫外光照射による酸化電流の増加が観測された。酸化電流が大きく、かつ酸化電位がネガティブ側に現れるよう、金ナノ粒子や酸化チタンの担持量、電極の熱処理時間や温度の最適化を行った。当初、アルカリ環境下では修飾した酸化チタンが剥離するという問題点が見られたが、熱処理の温度や時間を検討することにより問題点を解決出来た。

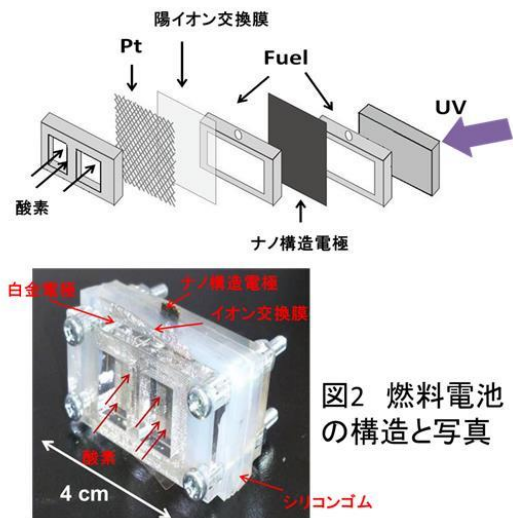


図2 燃料電池の構造と写真

4-3.

構築した燃料電池の構造と写真を図2に示す。メタノール、エタノール、グルコース、アルギン酸を燃料物質として用いた時の発電特性を調べた。いずれの物質に対しても、紫外光照射による電力特性の向上が見られた。メタノール、エタノールでは、紫外線照射によって2倍前後の最大電力密度の増加が見られたが、これまでに報告されている直接メタノール燃料電池などと比べて値は小さかった。これは、アルカリ環境が、メタノールやエタノールに対しては適していないためと考えられる。

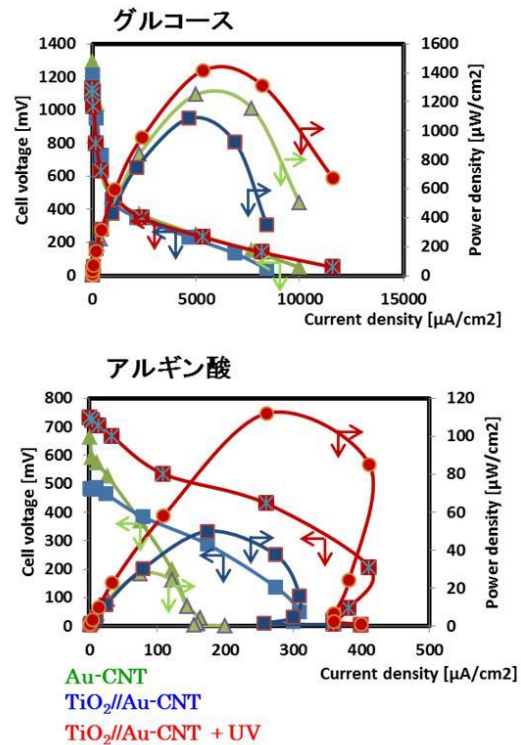


図3 グルコースとアルギン酸に対する分極曲線と電力密度

図3にグルコースおよびアルギン酸を燃料物質とした場合の、燃料電池の分極曲線と電力密度を示す。グルコースに対しては、酸化チタンを修飾していないナノ構造電極に比べて、光照射により1割程度得られる電力密度が増加した。しかし、光照射しない場合、酸化チタンを修飾した電極では1割近く最大電力密度が低下した。これは電気化学酸化の触媒として働く金ナノ粒子表面の1部分が酸化チタンによって覆われ、活性が低下したためではないかと考えられる。今後、電極作製法を改良することによりこの問題点が解決できれば、光照射効果の向上が期待できる。アルギン酸を燃料物質とした場合、光照射によって、これまでのナノ構造電極に比べ、約4倍の最大電力密度

を得ることに成功した。光照射しない場合でも、酸化チタンを修飾した電極により2倍程度の電力密度の増加が見られている。酸化チタンが金ナノ粒子表面の被毒を低減したり、アルギン酸に対する電気化学的な触媒特性も有しており、電極反応特性を向上させるのではないかと考えられる。現段階では、可視光照射による効果は小さいため、電極構造やナノ材料をさらに検討する必要があるが、アルギン酸は大型褐藻の主要構成成分であり、光とバイオマス組み合わせたエネルギー変換技術が極めて有望であることを実証した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

Le Quynh Hoa, Hiroyuki Yoshikawa, Masato Saito, Mitsuyoshi Ueda, Toshiyuki Shibata, and Eiichi Tamiya, "Direct Energy Extraction from Brown Macroalgae-Derived Alginate by Gold Nanoparticles on Functionalized Carbon Nanotubes", ChemCatChem, vol. 6, pp.135-141 (2014) (DOI: 10.1002/cctc.201300531)

[学会発表] (計 18 件)

① 吉川裕之, Bioanalysis Using Nanoplasmonic Structures, The 14th Asian Chemical Congress (招待講演), 2011年9月7日, Queen Sirikit Convention Center, Bangkok, タイ

② 広中孝行・吉川裕之・斎藤真人・民谷栄一, レーザー誘起銀ナノ構造形成を利用した生体SER S測定用マイクロプローブの開発, 第5回バイオ関連化学シンポジウム, 2011年9月12日, つくば国際会議場、茨城県

③ 広中孝行・吉川裕之・斎藤真人・民谷栄一, OPTICAL BIOSENSING BY A LASER DEPOSITION OF SILVER NANOPARTICLES, Sixth Photonics Center Symposium "Nanophotonics in Asia 2011", 2011年9月20日, 志摩観光ホテルクラシック、三重県

④ 広中孝行・吉川裕之・斎藤真人・民谷栄一, Plasmonic Silver Nanoparticles Deposited by a Focused Laser Beam for Biosensing, 2012 Taiwan-Japan Nanophotonics and Plasmonic Metamaterials Workshop, 2012年1月11日, National Taiwan University, Taipei, Taiwan

⑤ 広中孝行・吉川裕之・斎藤真人・民谷栄一, Laser microfabrication of Plasmonic Silver Nanoparticles for Biosensing

Applications, PITTCON 2012, 2012年3月14日, Orange County Convention Center Orlando, FL USA

⑥ 吉川裕之・広中孝行・斎藤真人・民谷栄一, バイオセンシングのためのレーザー誘起銀ナノ構造体形成, 第59回応用物理学関係連合講演会 2012年3月16日 早稲田大学、東京都

⑦ 池内智彦・山中啓一郎・斎藤真人・吉川裕之・民谷栄一, 携帯型の電気化学センサーによる迅速な生菌数のモニタリング, 日本化学会第92春季年会, 2012年3月28日, 慶應義塾大学日吉キャンパス、神奈川県

⑧ Le Quynh Hoa, Hiroyuki Yoshikawa, Masato Saito, Eiichi Tamiya, Study of Co-assembled Conducting Polymers for Enhanced Ethanol Electro-oxidation Reaction, 2012 MRS Spring Meeting & Exhibit, 2012年4月9日, Moscone West Convention Center, CA, USA

⑨ Hiroyuki Yoshikawa, Tomohiko Ikeuchi, Le Quynh Hoa, Eiichi Tamiya, Nanostructured electrodes using gold nanoparticles and carbon nanotubes for monosaccharide biofuel cell, BIOSENSORS 2012, 2012年5月18日, Iberostar Cancun, Mexico

⑩ Le Quynh Hoa, Hiroyuki Yoshikawa, Masato Saito and Eiichi Tamiya, Novel conducting organic supporting matrices for enhanced performance of direct ethanol fuel cells, BIOSENSORS 2012, 2012年5月18日, Iberostar Cancun, Mexico

⑪ Le Quynh Hoa, Hiroyuki Yoshikawa, Masato Saito and Eiichi Tamiya, Optimizing Functionalized Carbon Nanotube Matrix for Enhancing Direct Ethanol Fuel Cell Performance, PRiME 2012, 2012年10月7日, Honolulu Hawaii, USA

⑫ L. Q. Hoa・V. Mun'delanji・吉川裕之・斎藤真人・民谷栄一, Functionalized carbon nanotubes matrices for enhanced ethanol oxidation reaction: Grafted or multilayered structure?, 第6回バイオ関連化学シンポジウム, 2012年9月6日, 北海道大学、北海道

⑬ 森広拓人, Le Quynh Hoa, 吉川裕之, 民谷栄一, 金ナノ粒子-酸化チタン修飾電極を利用した光バイオ燃料電池の検討, 電気化学会第80回大会, 2013年3月29日, 東北大学、宮城県

⑭Le Quynh Hoa, HiroYuki Yoshikawa, Masato Saito and Eiichi Tamiya. Functionalized carbon nanotube matrix enhances catalytic performance of metallic electrodes: role of non-covalent interactions, 電気化学会第80回大会, 2013年3月29日, 東北大学、宮城県

⑮Le Quynh Hoa, HiroYuki Yoshikawa, Masato Saito and Eiichi Tamiya, Functionalized Carbon Nanotube Matrix for Inducing Noncovalent Interactions toward Enhanced Catalytic Performance of Metallic Electrode, Materials Research Society (MRS) Spring Meeting & Exhibit, 2013年4月3日, Moscone West Convention Center | Marriott Marquis - San Francisco, California

⑯森弘 拓人・Hoa Quynh Le・吉川 裕之・民谷 栄一, 酸化チタン-金ナノ粒子-カーボンナノチューブ複合電極を用いたメタノールの電気化学酸化における光触媒効果, 第7回バイオ関連化学シンポジウム, 2013年9月28日, 名古屋大学東山キャンパス

⑰森弘拓人, LeHoaQuynh, 吉川裕之, 民谷栄一, 光触媒効果を有する酸化チタン-金ナノ粒子-カーボンナノチューブ複合電極の開発とバイオマス燃料電池への応用, 電気化学会第81回大会, 2014年3月29日, 関西大学千里山キャンパス

⑱LE HOA QUYNH, Yoshikawa Hiroyuki, Saito Masato, Tamiya Eiichi, Direct Energy Extraction from BrownMacroalgae-Derived Alginate by GoldNanoparticles on FunctionalizedCarbon Nanotubes, 電気化学会第81回大会, 2014年3月29日, 関西大学千里山キャンパス

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉川 裕之 (YOSHIKAWA, Hiroyuki)
大阪大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 00314378